





PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

02-069545

(43) Date of publication of application: 08.03.1990

CO8L 23/16 //(CO8L 23/16 CO8L 15:00

05.09.1988

(71)Applicant: KURARAY CO LTD

(72)Inventor: TAKAMATSU HIDEO

HIRAYAMA YOSHIO

ISHII MASAO KONO NAOTAKE

(54) RUBBER COMPOSITION IMPROVED IN ADHESIVENESS

(57)Abstract:

(22)Date of filing:

PURPOSE: To obtain the subject rubber composition, excellent in adhesiveness and suitable as automotive parts, building materials, etc., by blending ethylene-propylene-based copolymer rubber with a specific hydrogenated low-molecular weight conjugated diene-based polymer.

CONSTITUTION: A rubber composition obtained by blending (A) 97-70wt.% ethylene-propylene-based copolymer (100000-300000 molecular weight) or ethylene- propylene-nonconjugated diene terpolymer with (B) 3-30wt.% modified hydrogenated low-molecular weight conjugated diene-based polymer prepared by adding 0.1-20 pts.wt., preferably 0.5-13 pts.wt. maleic anhydride (derivative) to 100 pts.wt. hydrogenated low-molecular weight conjugated dienebased polymer having 10000-100000 molecular weight.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

⑬日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

⑫ 公 開 特 許 公 報 (A)

平2-69545

@Int.Cl. 5

識別記号 LCB

庁内整理番号

❸公開 平成2年(1990)3月8日

23/16 23/16 C 08 L //(C 08 L 15:00) 7107-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

会発明の名称

接着性に優れたゴム組成物

顧 昭63-222952 204年

願 昭63(1988)9月5日 29出

雄 秀 松 明 者 髙 個発 男 111 吉 明 者 個発 正 雄 井 明 者 石 個発 尚 武 野 明 者 個発 株式会社クラレ 願人 他出

茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式会社クラレ内 茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式会社クラレ内 茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式会社クラレ内 茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式会社クラレ内

岡山県倉敷市酒津1621番地

明

弁理士 本 多

1. 発明の名称

理

倒代

接着性に優れたゴム組成物

2. 特許請求の範囲

エチレンープロピレン系共重合ゴムと、炭 素-炭素二重結合の50%以上が水添され、分 子量が10,000~100,000 の水添低分子量共役 ジェン系重合体100 重量部に無水マレイン酸 またはその誘導体が0.1 ~20重量部付加した 変性水添低分子量共役ジエン系重合体とを必 須成分として含有し、エチレン-プロピレン 系共重合ゴムと変性水添低分子量共役ジェン 系重合体の比率が両者の合計重量に対し後者 が3~30重量%である接着性に優れたゴム組 成物。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は接着性に優れたエチレン-プロピレン 系共重合ゴム組成物に関する。

(従来の技術及び発明が解決しようとする課題)

エチレン-プロピレン系共重合ゴムは耐熱、耐 候性、耐オゾン性に優れたゴムであり、比較的高 温の雰囲気で使用される場合、日光、外気に曝さ れる用途で優れた耐久性を有し、自動車、建築、 電気工業用品等の分野で広く使われている。しか しながらこのエチレン-プロピレン系共収合ゴム はその極性が低く、また官能基ももたないことか ら金属、繊維あるいはジエン系ゴム等の他のゴム 等の材料との接着性が著しく悪い。この為、エチ レンープロピレン系共重合ゴムの使用用途が限定 されているのが現状である。

この接着性を改善する目的で天然ゴム、SBR 等をブレンドする方法、低分子量のポリイソプレ ンをプレンドする方法(特開昭56-59852)等が知 られている。しかしながらジエン系ゴムとブレン ドする方法においては接着性を改善する為には多 量のジェン系ゴムをプレンドする必要がありエチ レンープロピレン系共重合ゴムの耐熱性、耐候性 が損なわれ、また本来相溶性が良くないことから

機械的性質が低下してしまう等の問題を生じやすい。また低分子量のポリイソプレンをプレンドする方法についても金属との接着の改良効果が十分ではなくまた、低分子量のものをプレンドすることから機械的性質の低下も大きいものである。また別の方法として接着しようとするゴムの面に紫外線限射をする、濃硫酸で処理する等の方法も知られているがいずれも工業的には使用できない方法であった。

本発明は上記欠点を併なうことなく金属等との 接着力が改善されたエチレンープロピレン系共宜 合ゴム組成物を提供するものである。

(課題を解決するための手段))

本発明はエチレンープロピレン系共重合ゴムと、 炭素-炭素二重結合の50%以上が水添され、分子 量が10,000~100,000 の水添低分子量共役ジエン 系重合体100 重量部に無水マレイン酸またはその 誘導体が0.1 ~20重量部付加した変性水添低分子 量共役ジェン系重合体とを必須成分として含有し、 エチレンープロピレン系共重合ゴムと変性水添低

から有礙リチウム系開始剤を用いたアニオンリピ ング重合による方法が最も好ましく用いられる。

水派低分子量共役ジェン系重合体は分子量が
10,000~100,000 の範囲のものが用いられる。分子量が上記範囲より小さい場合にはエチレンープロピレンゴムにブレンドし使用した場合、その機械的性質の低下が著しくまた、上記範囲を越える場合には無水マレイン酸またはその誘導体の付加反応が極めて困難になり、また接着性の改良の効果も十分得られない。より好ましくは分子量は
15,000~55,000の範囲にあるのが良い。

本発明においては低分子量共役ジェン系重合体の炭素一炭素二重結合の50%以上を水添したものが用いられる。水添率が50%より小さい場合には、エチレンープロピレン系共重合ゴムとの相溶性が悪くなり機械的強度を大きく低下させるし、耐熱性、耐候性を損なうことになる。かかる観点から水添率は65%以上であるのがより好ましい。

低分子量共役ジェン系重合体の水派は、均一系 触媒、不均一系触媒を用いる公知の手法により行 分子量共役ジェン系重合体の比率が両者の合計重量に対し後者が3~30重量%である接着性に優れたゴム組成物を提供する。

次に本発明をさらに詳しく説明する。

低分子量共役ジエン系重合体としてはイソプレ ン、プタジエン等の共役ジエンモノマーの単独ま たは共重合体(相互使用比率は任意でよい)が、 あるいはまた、スチレン等の芳香族ピニル系モノ マー等との共重合体が用いられる。これらのうち イソプレンの単独重合体、イソプレンとブタジェ ンの共租合体がより好ましく用いられる。共役ジ ・エンモノマー以外のモノマーとの共重合体を用い る場合には共役ジェンモノマーの量比が概ね 80mo1%以上のものを用いるのが好ましい。かかる 低分子量共役ジェン系重合体は公知の方法により 得ることが出来る。その例として過酸化物、アゾ 化合物等を開始剤として共役ジェン系モノマーを ラジカル重合する方法、あるいは有機リチウム系 化合物等によりアニオン重合する方法があるが、 反応の容易さ、分子量の制限が容易に行えること

うことができる。

均一系触媒を用いる場合、ヘキサン、シクロヘ キサン等の飽和炭化水素やベンゼン、トルエン、 キシレン等の芳香族炭化水素を溶媒とし、常温~ 150 ℃の反応温度で常圧~50kg/cm²の水素圧下で 水素添加反応が行われる。均一系触媒としては選 移金隅の有機化合物とアルミニウム、アルカリ土 類金属もしくはアルカリ金属などのアルキル化物 との組み合わせによるチーグラー触媒等をポリマ -の二重結合当たり0.01~0.1mol% 程度使用する。 反応は1~50時間で終了する。反応終了後、反応 液を水洗することにより触媒を除去し、さらに減 圧あるいは加熱することにより溶媒を留去し生成 物を得ることができる。場合によっては多量のメ タノール等の生成物の非溶媒に洗浄後の反応液を 注ぎ、生成物を分離した後、上記の乾燥操作を行 っても良い。なお水洗の際には酸性の状態で行う 方がより触媒が除去しやすいことから塩酸、酢酸 等の酸を少量添加するのがより好ましい。

不均一系触媒を用いる場合、水、あるいはヘキ

特開平2-69545(3)

サン、シクロヘキサン等の飽和炭化水素やベンゼ ン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ジ エチルエーテル、THF 、ジオキサン等のエーテル 類、エタノール、イソプロパノール等のアルコー ル類等あるいはこれらの混合物を溶媒とし、常温 ~250 ℃の反応温度で常圧~200kg/cm² の水素圧 下で水素添加反応が行われる。不均一系触媒とし てはニッケル、コパルト、パラジウム、白金、ロ ジウム、ルテニウム等の触媒を単独であるいはシ リカ、ケイソウ土、アルミナ、活性炭等の担体に 担持して用い、使用量はポリマー重量に対して 0.5 ~10重量%が適当である。反応は通常1~50 時間で終了する。反応終了後、容器から反応生成 物を抜出し、触媒を進別して得られた建液から溶 媒を留去することにより水添低分子量ジエン系重 合体を得る。

得られた水添低分子量ジェン系重合体に無水マレイン酸またはその誘導体を付加する。無水マレイン酸の誘導体としてはマレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル、マ

添低分子量ジェン系重合体100 重量部に対して
0.1 ~20重量部であることが必要である。付加量
が上記範囲より少ない場合には接着力向上効果は
得られず、上記範囲を越えると、エチレンープロ
ピレン系共重合ゴムとの相溶性が著しく悪くつり
塊域的強度が著しく低下し、また接着力もむしろ
低下し好ましくない。上記範囲は0.5 ~13重量
の範囲にあるのがより好ましい。上記反応は100~250 でで選常0.5 ~50時間行う。

反応終了後、反応混合物を減圧で加熱して未反 応無水マレイン酸もしくはその誘導体、及び反応 溶媒を除去するか、反応混合物を大量のメタノー ル等に注ぎ反応生成物を折出させ、これを加熱あ るいは減圧下に乾燥することにより変性水添低分 子量ジェン系重合体を得る。

無水マレイン酸誘導体の付加はまた無水マレイン酸を付加後、常法によって誘導体とすることによって行うこともできる。これらの手法についてさらに詳しく述べると、エステル化の場合、メクノール、エタノール等のアルコールを常温ないし

反応は無溶媒で行うことも可能であるが、粘度が高すぎて混合が容易でない場合には溶媒の使用も可能である。ここで使用できる溶媒としては、無水マレイン酸またはその誘導体あるいは触媒を用いる場合にはその触媒に対し不活性なものであれば特に制限はないが、トルエン、キシレン等の
芳香族炭素水素が特に好ましく用いられる。

無水マレイン酸またはその誘導体の付加量は水

反応後、反応混合物を加熱あるいは彼圧下に乾燥することにより未反応のアルコール、アミンあるいは反応溶媒等を除去するか、反応混合物を大量のメタノール等の溶媒に注ぎ生成物を沈澱させ、これを加熱あるいは液圧下に乾燥することにより

変性水添低分子量共役ジエン承重合体を得ること ができる。

4.

また無水マレイン酸またはその誘導体の付加反 応は水添した後の低分子量共役ジェン系重合体に 対し行う外、付加反応の後、前記の方法による水 添反応を行う方法も探り得る。

このようにして得られた変性水添低分子量共役 ジェン系重合体をエチレン-プロピレン系共重合 ゴムにブレンドする。

本発明で使用するエチレンープロピレン系共重合体、 エチレンープロピレン系共重合体、 エチレンと非共役ジエンの三元共重合合 比 は特に制限はないが、 加工性、 加 硫物の物性の点 からプロピレン15~50mol Xが好ましい。 共重合 とれる非共役ジェンとしてはジシクロペンタジエンとれる非共役ジェンとしてはジシクロペンタッス キリデンノルボルネン、 1.4-ヘキサジエン等が 用いられ、 その量は0.1~5mol Xの範囲が好ましい。 さらにこのエチレンープロピレン系 共重合体 の分子量についても特に制限はないが、10~30万

本発明組成物の調製はゴム工業において通常用いられている方法により行われる。すなわち、オープンロール、バンバリーミキサーあるいはニーダー等の混合機を用いて、常温ないし180 で程度の温度範囲で混合することにより行われる。

が好ましい。

エチレンープロピレン系共量合ゴムはそれ自体 公知の方法により得ることができる(例えば「ゴム工業便覧」日本は公会発行)。 例えば触媒として塩化バナジウムとトリアルキルアルミニウム、アルキルアルミニウム、溶媒として取りから、水のでは、水のでは、水のでは、水素を用いエチレンとプロペンのでは、大きの非共役ジェンを共量合させることにより得ることができる。

変性水添低分子量共役ジェン系重合体のブレンド量はこれとエチレンープロピレン系共重合ゴムの合計量に対し3~30重量%である。

プレンドする量が上記範囲より少ない場合には接 着性の改善効果は得られず、上記範囲を越える場 合には機械的強度の低下が著しく好ましくない。

本発明による組成物はエチレンープロピレン系

本発明による組成物は接着性に優れることから 自動車用部品、建築用資材、ゴムホース等工業用 品、引布等に好ましく用いられる。

(実施例)

特間平2-69545(5)

製造例-1

実施例-1,2及び比較例-1,2

上記のようにして得られた変性水添低分子量ポ リィソプレンを用い表-2に示す処法により配合 物を作成した。得られた配合物の加碳物の物性と 亜鉛メッキスチールコードとの接着力を測定した。 結果を表-2に示す。

表 - l

	変性水流 低分子量 ギリイソブレッ (1)	" (I)	" (II)	変性低量がない。
分子量い	32500	32300	32100	32000
水添率(%)	85	65	35	_
無水マレイン酸*) 付加量(重量部)	4.3	4.6	4.1	4.2

- 1)水添低分子量ポリイソプレンの分子量
- 2)水添低分子量ポリイソプレン100 重量部に対する付加重量

以下余白

麦-2

	-	実施例-1	2	比較例-1	2	3
EPDH ''	***************************************	80	80	80	80	100
変性水添低分子量ポリイ	ソアレン (1)	20	_			
•	(I)	_	20	_	_	_
,,	(II)	_	_	. 20	_	_
変性低分子量ポリイソフ	・レン	_		-	20	
GPF カーボン		45	←	←	←	+
2 n 0		5	←	4	←	←
ステアリン酸		1	4	←		←
イオウ		1.5	-	←	←	←
加硫促進剂 CZ*1/TRA?	•	1.5/0.5		←	←	4
老化防止剂 224*)		1	←	. ←	-	•
ナフテン酸コパルト		3	←	-	←	-
加破物物性*1	TB (kg/cm²)	140	131	122	109	144
e B	eb (%)	360	390	460	560	340
	HS (TIS-A)	66	67	64	66	67
スチールコードとの接着	音力*~(kg)	148	135	101	105	83

特開平2-69545(6)

1) BPDM BPDM: エチレソープロピレンー非共役ジェン三元共重合体

三井EPT4045(三井石油化学工浆 (株) 製)

- 2) CZ ノクセラーC2: N-シクロヘキシル-2- ベ ンゾチアジルスルフェンアミド(大内新 興化学(株)製)
- 3)TRA ノクセラーTRA: ジベンタメチレンチウラ ムチトラスルフィド(大内新興化学(株) 製)
- 4)224 ノクラック224:2,2.4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリンの重合物(大内新興化学(株)製)
- 5)加硫条件 150 ℃、45分 プレス加硫
- 6) 測定条件 亜鉛メッキスチールコード (7×7) を 使用し引き抜き法により接着力測定

表-2から明らかなように未水添あるいは水添率が35%と低い低分子量ポリイソプレンを用いた場合には接着力の改善の効果も少なく、加硫物の機械的強度の低下が大きい。これに対して本発明による組成物は接着力の署しい改善効果と、十分

な加磁物の強度を有している。

製造例-2

n-Buliの量を変えてイソプレンを重合することにより衷ー3に示す分子量の低分子量ポリイソプレンを得た。これを製造例-1と同様にして無水マレイン酸の付加反応を行った。付加反応後、さらにメタノールを20重量節添加し120 でで5時間加熱することによりメタノールと無水マレイン酸をモノメチルエステル化した。得られて変性水添低分子量ポリイソプレンの性状を表ー3に示す。

実施例-3、4及び比較例-4

上記で得られた変性水添低分子量ポリイソプレンを用い表 - 4 に示す処法により実施例 - 1 と同様に接着力の評価をした。結果を表 - 4 に示す。

表 - 3

変性	水添低分	子量ポリ	イソア	レン	
	(V)	(V)	(VI)	(VI)	(VI)
分子量!	22100	-	-	-	-
水添率(%)	78	-		-	•
無水マレイン酸料	0.8	6.3	10.5	0	23
付加量 (重量部)					

1),2) 表-1におけると同様

以下余白

表 - 4

,		実施例-3	4	5	比較例-4	5
ZPON .		85	85	85	85	85
変性水添低分子量ポリイソプレン	(N)	15	_	_	_	
*	(V)		15	_	_	
,,	(VI)			15	_	-
•	(VI)	_	_		15	
<i>M</i>	(VI)			-	-	15
G P P		45	4		←	←
Zn0		5		←	←	←
ステアリン酸		1	-	-	←	←
イオウ		I.5	-	←	.←	-
加硫促進剂 CZ/TRA		1.5/0.5	-	-		←
老化防止剂 224		1	←	←	+	-
ナフテン酸コパルト		3	<u> </u>		-	<u> </u>
加硫物物性	TB	139	148	139	133	-
	EB	400	380	380	400	
	нs	69	73	75	66	
スチールコードとの接着力 (ki	1)	101	1.53	161	79	_

無水マレイン酸の付加量の多い変性水添低分子 量ポリイソプレン(畑)はEPDMとの相溶性が著し く思く均一な配合物を作り得ず物性評価は行えな かった。無水マレイン酸を付加していない(畑) を用いた場合には加硫物の物性は十分であるもの の接着力の改善効果は全く見られない。

これに対し本発明による組成物では加硫物物性、 接着力いずれも十分な値を示している。

実施例-5、6、7及び比較例-5、6

n-Buliの使用量を変えてイソプレンを取合し製造例-2と同様にして表-5に示す性状の変性水脈低分子量ポリイソプレン(IX)を得た。

得られた変性水添低分子量ポリイソプレンを用い実施例-1と同様に接着力の評価をした。 粧果を表-6に示す。

BPDMとのプレンド量が 0 の場合にはその効果は見られず、多くなりすぎると接着力はむしろ低下している。

表 - 5

分子量口	56,400	
水添率(%)	91	
無水マレイン酸*1	2.5	
付加量 (重量部)		

1),2) 表-1におけると同様

以下余白

表 -6

	実施例-8	9	10	比較例-5	6
EPDN	. 95	85	75	100	60
変性水添低分子量ポリイソプレン(IX)	5	15	25	0	40
GPF	45	←	←	← -	←
ZBO	. 5	←	-	-	←
ステアリン酸	1	←	←	←	 -
イオウ	1.5		←	-	•
加殖促进剂 CZ/TRA	1.5/0.5	←	-		
老化防止剂 224	1	←	←	←.	-
ナフテン酸コパルト	3	-	-	←	←
スチールコードとの接着力 (kg)	135	143	149	83	56

(発明の効果)

本発明のエチレンープロピレン系共重合ゴム組 成物はエチレンープロピレン系共重合ゴムの性質 を損なうことなく、その接着性を改善するもので ある。

特許出願人 株式会社 ク ラ レ

代理人 弁理士 本 多 堅

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS
\square image cut off at top, bottom or sides
☐ FADED TEXT OR DRAWING
☑ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

☐ OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.